

## 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법

{Preparation Method of Magnetic and Metal Oxide Nanoparticles}

### 기술분야

5

본 발명은 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것으로 보다 자세하게는 (1) 자성 또는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 혼합 용액을 50~600℃로 가열하여 상기 선구물질을 열분해시켜 자성 또는  
10 금속 산화물 나노입자가 형성되도록 하는 단계 및 (3) 상기 나노입자를 분리하는 단계를 포함한 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

15 금속 산화물 나노입자는 크기와 모양에 따라 자기적, 전기적 및 광학적 특징이 달라지는 것으로 알려져 있다(Dai,Z.R. *Adv. Func. Mater.* 2003, vol.19, p.9). 이러한 성질을 바탕으로 금속 산화물 나노입자는 자기공명 영상 조영제, 각종 기록 저장 매체, 촉매, 에너지 저장, 센서 및 페로플루이드(ferrofluid)와 같은 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 예상되고 있다  
20 (Zarur,A.J. *Nature*, 2000, vol.403, p.65; Majetich,S.A. *Science*, 1999, vol.284, p.470).

나노입자는 유기금속 전구체의 열적 분해, 음파에 의한 분해, 금속 이온들의 고온 환원 및 역 마이셀 내에서의 환원을 포함한 여러 가지 합성법에 의해 제조되어왔다. 이 중 계면활성제를 포함하는 용액을 고온으로 가열한 후  
25 여기에 전구체를 짧은 시간 투여함으로써 유도된 균일한 결정핵 형성 후에 온

도를 낮춤으로써 새로운 핵 형성을 막고 입자의 성장이 균일하게 일어나도록 유도하는 방법이 가장 널리 적용되고 있으며, 이와 관련된 다양한 기술들이 개발되었다.

대한민국공개특허 제2003-0082395호는 금속 전구체와 계면활성제를 용매 내에서 30 내지 200℃에서 반응시켜 계면활성제와 금속이 결합한 금속-계면활성제 착화합물을 제조하고 이 금속-계면활성제 착화합물을 50 내지 500℃에서 열분해시켜 균일한 구형의 금속 나노입자를 합성하고 합성된 구형 금속 나노입자를 분리한 후 산화제로 산화시킴으로써 균일한 구형 금속 산화물 나노입자를 합성하는 방법을 개시하고 있다.

10 대한민국공개특허 제2003-008234, 미국특허 US 6,262,129호 및 Shouheng Sun, J.Am.Chem.Soc., 2002, vol.124, p.8204에는 철 염, 알코올, 유기산 및 유기 아민을 혼합하고 이 혼합물을 200 내지 360℃로 가열하여 자철광( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 나노입자 재료를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 제조방법에서 입자의 크기는 철 염 대 산/아민 비를 변화시키거나 작은 나노입자를 추가의  
15 철 산화물로 코팅함으로써 조절할 수 있다.

또 다른 종래 기술로 금속 선구물질을 합성한 후 이 선구물질을 계면활성제와 용매가 혼합된 뜨거운 용액에 급격히 주입하여 금속 또는 자성 나노입자를 제조하는 방법이 밝혀져 있다(Peng, X. Chem. Mater. 2004, vol.16, p.3931).

20 한편, 금속 산화물 나노입자의 모양과 크기를 조절하는데 주안점을 둔 합성 방법이 또한 공지되어 있다.

한 예로 금속, 알콕사이드 및 계면활성제가 포함된 용액을 가열한 다음 높은 온도에서 금속 할로젠 화합물을 급격히 주입하여 반응속도론적 안정 상태에서 나노입자를 제조함과 동시에 계면활성제의 종류와 농도를 조절하여 구형, 막대기, 총알 등 다양한 형태의 금속 산화물 나노입자를 제조할 수 있는 방법  
25

이 개시되어 있다(Cheon, J.Am.Chem.Soc. 2003, vol.125, p.15981).

또 다른 예로 금속 선구물질을 계면활성제, 용매, 산화제와 같이 혼합하여 높은 온도에서 이방성 금속 산화물 나노입자를 제조하는 방법이 알려져 있다(Park, J.T., J.Am.Chem.Soc. 2003, vol.125, p.3408).

5 그러나 상기 방법들로 금속 산화물 나노입자를 제조하는 경우 다음과 같은 문제점이 있다. 대한민국공개특허 제2003-0082395호 및 Park, J.T. J.Am.Chem.Soc. 2003, vol.125, p.3408은 금속 나노입자를 제조한 후 산화제를 첨가하여 금속 나노입자를 금속 산화물 나노입자로 만드는 산화 공정을 필요하  
10 다. 이와 같은 2단계 공정으로 인해 제조방법이 복잡하여 반응 효율이 떨어지고 첨가되는 반응물의 종류도 많아 산화물 나노입자의 제조 단가 또한 증가하는 문제점을 갖고 있다. 미국특허 US 6,262,129호, 대한민국특허 제2003-0082394 및 Shouheng Sun, J.Am.Chem.Soc., 2002, vol.124, p.8204.는 환원제인 폴리알코올, 유기산 및 유기 아민 이렇게 3가지 성분이 모두 있어야 나노입자를 제조할 수 있는 방법으로 반응물이 복잡한 단점이 있다. 특히, 망간이나  
15 코발트를 포함한 페라이트 자성 산화물의 제조에 있어서 철의 산화수는 3, 망간 및 코발트의 산화수는 2이지만 환원제인 폴리알코올이 환원작용을 하여 철이 환원되면 페라이트 나노입자를 형성할 수 없고 금속의 화학 당량비가 일치하지 않아 나노입자의 구조가 역 스핀넬 구조에서 벗어난다. 또한 환원제인 폴리알코올의 부반응으로 생성되는 폴리알데히드 및 폴리유기산으로 인해 계면  
20 활성제인 유기산의 역할도 방해받게 되며 부산물의 분리 과정도 복잡한 문제점을 갖고 있다. Peng, X., Chem. Mater. 2004, vol.16, p.3931은 금속 선구물질을 우선 합성 및 정제하고 반응 용액에 신속히 주입(rapid injection)해야 한다. 이 방법은 금속 선구물질을 합성하고 정제하는 복잡한 과정을 거쳐야 하며 신속한 주입을 통하여 반응물을 혼합하기 때문에 균일한 나노입자를 대량으로  
25 합성하기 어렵다. 마찬가지로 Cheon, J.Am.Chem.Soc. 2003, vol.125

p.15981에서도 금속 선구물질을 고온 상태의 반응 용액에 신속히 주입(rapid injection)하여 이방성 금속 산화물 나노입자를 제조하기 때문에 균일한 나노입자를 대량으로 제조하기 어렵고 정밀한 반응 제어를 위해서는 제조 공정이 복잡해지는 문제점이 있다.

- 5           이에 본 발명자들은 산화제 또는 환원제 없이 금속 선구물질, 용매 및 계면활성제를 혼합하고 가열하여 자성 또는 금속 산화물 나노입자를 제조함으로써 단일 공정만으로 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조가 가능하고 동시에 선구물질의 농도 또는 계면활성제를 조절함으로써 목적한 크기의 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자를 제조할 수 있다는 것을 확인하고
- 10   본 발명을 완성하기에 이르렀다.

#### 발명의 요약

- 본 발명은 산화제 또는 환원제를 사용하지 않고 간단한 공정을 통하여
- 15   목적한 크기와 균일한 모양을 갖는 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자를 효율적으로 대량 생산할 수 있는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법을 제공하고자 한다.

- 본 발명은 한 관점으로 (1) 자성 또는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, (2)
- 20   상기 혼합 용액을 50~600℃로 가열하여 상기 선구물질을 열분해시켜 자성 또는 금속 산화물 나노입자가 형성되도록 하는 단계 및 (3) 상기 나노입자를 분리하는 단계를 포함한 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

#### 도면의 간단한 설명

- 25           도 1은 본 발명에 따라 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입

자를 제조하는 과정을 나타낸 것이다.

도 2a, 2b 및 2c는 각각 본 발명에 따라 제조된 6nm, 9nm, 12nm 산화철 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 3a, 3b 및 3c는 각각 본 발명에 따라 제조된 6nm, 9nm, 12nm 망간 페라이트 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 6nm, 9nm, 12nm 망간 페라이트 나노입자의 포화 자기이력 곡선을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따라 제조된 12nm 망간 페라이트 나노입자를 초고압 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조된 코발트 페라이트 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따라 제조된 니켈 페라이트 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따라 대량으로 제조된 9nm 산화철 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따라 제조된 타이타늄 산화물 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따라 제조된 타이타늄 산화물 나노입자의 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따라 제조된 텅스텐 산화물 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명에 따라 제조된 텅스텐 산화물 나노입자를 초고압 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명에 따라 제조된 망간 산화물 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명에 따라 제조된 망간 산화물 나노입자를 초고압 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따라 제조된 망간 산화물 나노입자의 X-선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

5

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 (1) 자성 또는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 혼합 용액을 50~600℃로 가열하여 상기 선구물질을 열분해시켜 자성 또는 금속 산화물 나노입자가 형성되도록 하는 단계 및 (3) 상기 나노입자를 분리하는 단계를 포함하는 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

이하에서 본 발명에 따른 제조방법의 반응물에 해당하는 자성 선구물질, 금속 선구물질, 계면활성제 및 용매를 구체적으로 설명한다.

본 발명에서 “자성 선구물질”로는 금속 니트레이트 계열의 화합물, 금속 설페이트 계열의 화합물, 금속 플루오르아세트아세테이트 계열의 화합물, 금속 할라이드( $MX_a$ ,  $M=Fe, Ni, Co, Gd, Mn, Zn, Cr, Cu$ ,  $X=F, Cl, Br, I$ ,  $0 < a \leq 5$ ) 계열의 화합물, 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물, 금속 셀파메이트 계열의 화합물, 금속 스티어레이트 계열의 화합물 또는 유기 금속 계열의 화합물이 이용될 수 있다.

상기 금속 니트레이트 계열의 화합물에는 철(II) 니트레이트, 철(III) 니트레이트, 망간 니트레이트, 코발트 니트레이트, 아연 니트레이트, 니켈 니트레이트 및 구리 니트레이트 등이 포함된다.

상기 금속 설페이트 계열의 화합물에는 철 설페이트(II), 철 설페이트

(III), 망간 설페이트, 코발트 설페이트, 니켈 설페이트, 구리 설페이트 및 아연 설페이트 등이 포함된다.

상기 금속 플루오르아세토아세테이트 계열의 화합물에는 철 트리플루오르아세토아세테이트, 코발트 헥사플루오르아세토아세테이트, 망간 헥사플루오르아세토아세테이트, 니켈 헥사플루오르아세토아세테이트, 구리 헥사플루오르아세토아세테이트 및 아연 헥사플루오르아세토아세테이트 등이 포함된다.

상기 금속 할라이드 계열의 화합물에는 철(II) 클로라이드, 철(III) 클로라이드, 코발트 클로라이드, 니켈 클로라이드, 구리 클로라이드, 아연 클로라이드, 게돌리늄 클로라이드, 철(II) 브로마이드, 철(III) 브로마이드, 코발트 브로마이드, 니켈 브로마이드, 구리 브로마이드, 아연 브로마이드, 철(II) 아이오다이드, 철(III) 아이오다이드, 망간 아이오다이드, 니켈 아이오다이드, 구리 아이오다이드, 아연 아이오다이드 및 코발트 아이오다이드 등이 포함된다.

상기 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물에는 철(III) 퍼클로로레이트  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3]$ , 코발트 퍼클로로레이트  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$ , 망간 퍼클로로레이트  $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2]$ , 니켈 퍼클로로레이트  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]$ , 구리 퍼클로로레이트  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$  및 아연 퍼클로로레이트  $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2]$  등이 포함된다.

상기 금속 설펜아메이트 계열의 화합물에는 철 설펜아메이트  $(\text{FeNH}_2\text{SO}_3)_2$ , 망간 설펜아메이트  $(\text{MnNH}_2\text{SO}_3)_2$ , 니켈 설펜아메이트  $(\text{NiNH}_2\text{SO}_3)_2$ , 코발트 설펜아메이트  $(\text{CoNH}_2\text{SO}_3)_2$ , 구리 설펜아메이트  $(\text{CuNH}_2\text{SO}_3)_2$  및 아연 설펜아메이트  $(\text{ZnNH}_2\text{SO}_3)_2$  등이 포함된다.

상기 금속 스티어레이트 계열의 화합물은 철 스티어레이트  $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})]$ , 망간 스티어레이트  $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})]$ , 니켈 스티어레이트  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})]$ , 구리 스티어레이트  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})]$ , 코발트 스티어레이트  $[\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})]$  및 아연 스티어레이트  $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})]$  등이 포함된다.

상기 유기 금속 계열의 화합물은 철(III) 메조 테트라페닐포르핀-류-

옥소 다이머 $[(C_{44}H_{28}N_4)Fe]_2O$ , 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)철(III) $[Fe(C_{11}H_{19}O_2)_3]$ ; 약어로  $Fe(TMHD)_3$ , 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)니켈 $[Ni(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ ; 약어로  $Ni(TMHD)_2$ , 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)코발트 $[Co(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ , 약어로  $Co(TMHD)_2$ , 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)구리 $[Cu(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ , 약어로  $Cu(TMHD)_2$ , 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)아연 $[Zn(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ , 약어로  $Zn(TMHD)_2$  및 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)망간 $[Mn(C_{11}H_{19}O_2)_2]$ , 약어로  $Mn(TMHD)_2$  등이 포함된다.

상기 “금속 선구물질” 로는 이에 제한되는 것은 아니지만 금속 할라이드 계열( $MX_a$ ,  $M=Ti, Zr, Ta, Nb, Mn, Sr, Ba, W, Mo, Sn, Pb$ ,  $X=F, Cl, Br, I$ ,  $0 < a \leq 5$ )의 화합물이 사용될 수 있다. 이의 예로는 타이타늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라클로라이드, 탄탈륨 펜타클로라이드, 주석 테트라클로라이드, 텅스텐 클로라이드, 몰리브데늄 테트라클로라이드, 망간 클로라이드, 타이타늄 테트라브로마이드, 지르코늄 테트라브로마이드, 탄탈륨 펜타브로마이드, 주석 테트라브로마이드 및 망간 브로마이드 등이 포함된다.

본 발명의 제조방법에서 자성 또는 금속 산화물 나노입자를 안정화시키기 위하여 “계면활성제”가 이용되는데 그러한 계면활성제에는 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(myristic acid) 또는 헥사데카노익산(hexadecanoic acid) 등의 유기산( $C_nCOOH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ )과 올레일 아민(oleyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine) 또는 헥사데실 아민(hexadecyl amine) 등의 유기 아민( $C_nNH_2$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 도데칸 티올(dodecane thiol), 헥사데칸 티올(hexadecane thiol), 헵타데칸 티올(heptadecane thiol) 등과 같은 알칸 티올( $C_nSH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 테트라데실 포스포닉산(tetradecyl phosphonic acid), 옥타세실 포



스포닉산(octadecyl phosphonic acid)과 같은 포스포닉산( $C_nPO(OH)_2$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ) 뿐만 아니라 트리옥틸 포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide), 트리부틸 포스핀(tributylphosphine), 알킬 설페이트(alkylsulfate), 알킬 포스페이트(alkylphosphate), 테트라알킬 암모늄 할라이드(tetraalkylammonium halide) 등이 포함된다.

본 발명에 따른 제조방법에서 상기 “용매” 는 끓는점이 높은 물성을 갖는 것이 바람직한데 그러한 용매에는 옥틸 에테르(octyl ether), 벤질 에테르(benzyl ether), 페닐 에테르(phenyl ether) 등의 에테르계 화합물( $C_nO$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $5 \leq n \leq 30$ ) 헥산 데칸, 헵타 데칸, 옥타 데칸 등의 탄화수소류( $C_nH_m$ ,  $7 \leq n \leq 30$ ), 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(mysteric acid) 또는 헥사데카노익산(hexadecanoic acid) 등의 유기산( $C_nCOOH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ )과 올레일 아민(oleyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine) 또는 헥사데실 아민(hexadecyl amine) 등의 유기 아민( $C_nNH_2$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 도데칸 티올(dodecane thiol), 헥사데칸 티올(hexadecane thiol) 또는 헵타데칸 티올(heptadecane thiol) 등과 같은 알칸 티올( $C_nSH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ) 등이 포함되지만 이에 제한되는 것은 아니다.

한편, 본 발명에 따른 제조방법의 단계 (1)에서는 금속 또는 자성 선구 물질을 (i) 계면활성제 또는 (ii) 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조한다. 상기 혼합 용액 중에 계면활성제는 선구물질의 1 내지 100배, 바람직하게는 5 내지 70배, 보다 바람직하게는 8 내지 50배의 양으로 포함될 수 있다. 또한, 혼합 용액에 용매가 포함될 경우, 이의 양은 선구물질의 1 내지 100배, 바람직하게는 2 내지 60배, 보다 바람직하게는 5 내지 40배 이다.

본 발명에 따른 제조방법의 단계 (2)에서는 단계 (1)의 혼합 용액을 50 내지 600℃, 보다 바람직하게는 100 내지 450℃, 더욱 바람직하게는 250 내지 400℃로 가열하여 자성 또는 금속 선구물질을 열분해 반응시켜 산화제 또는 환원제 없이 목적한 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자가 형성되도록 한다. 여기서 자성 산화물 나노입자를 제조하고자 하는 경우에는 50 내지 600℃에서 30분 내지 3시간동안 가열하고 금속 산화물 나노입자를 제조하고자 하는 경우에는 50 내지 600℃에서 1분 내지 2시간동안 가열하는 것이 적합하다.

본 발명에 따른 제조방법의 단계 (3)에서는 단계 (2)에서 형성된 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자를 분리한다. 나노입자는 당업계에 공지된 방법에 따라 분리할 수 있는데 한 양태로 반응물에 에탄올 또는 아세톤을 첨가하여 자성 또는 금속 산화물 나노입자를 침전시킨 후 원심분리기 및 자석을 이용하여 분리할 수 있다.

본 발명에 따른 제조방법의 한 양태로서 “단일 자성 산화물 나노입자”는 1종의 자성 선구물질을 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 제조한 혼합 용액을 가열하여 합성할 수 있다. 또한, “복합 자성 산화물 나노입자”는 2종 이상의 자성 선구물질을 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 제조한 혼합 용액을 가열하여 합성할 수 있다.

전술한 양태에서 자성 산화물 나노입자의 크기는 자성 선구물질의 농도에 의해 조절될 수 있는데 선구물질의 농도가 증가할수록 자성 산화물 나노입자의 크기도 커진다. 상기 선구물질의 농도는 용매의 양으로 조절할 수도 있다. 구체적으로 약 6nm 자성 산화물 나노입자는 용매를 선구물질의 30 내지 35배, 약 9nm 자성 산화물 나노입자는 용매를 선구물질의 15 내지 20배, 약 12nm 자성 산화물 나노입자는 용매를 선구물질의 5 내지 10배의 양으로 첨가하여 제조할 수 있다.

또 다른 양태로서 “단일 금속 산화물 나노입자”는 1종의 금속 선구물질을 계면활성제에 첨가하여 제조한 혼합 용액을 가열해서 제조할 수 있으며, 이방성 구조로서 형성된다. 또한, “복합 금속 산화물 나노입자”는 2종 이상의 금속 선구물질을 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 제조한 혼합 용액을 가열하여 합성할 수 있다.

전술한 양태에서 금속 산화물 나노입자의 직경은 계면활성제를 조절하여 조절할 수 있는데, 구체적으로 1종의 계면활성제가 이용된 경우에는 이의 농도를 조절하며, 2종의 계면활성제가 이용된 경우에는 이들의 성분비를 조절하여 목적한 직경의 금속 산화물 나노입자를 제조할 수 있다. 상기 계면활성제가 유기산과 유기 아민으로 이루어진 경우에는 유기산의 비가 증가할수록 금속 산화물 나노입자의 직경이 증가한다. 본 발명에서 목적한 직경 즉, 2~30 nm의 금속 산화물 나노입자를 제조할 수 있는 유기산/유기 아민 비는 1/50 내지 50/1, 바람직하게는 1/25 내지 25/1, 보다 바람직하게는 1/12 내지 12/1이다.

이상과 같은 본 발명에 따른 제조방법을 통하여  $M_xO_y$  ( $M=Fe, Ni, Co, Gd, Mn, Zn, Cr, Cu, 0 < x \leq 3, 0 < y \leq 4$ ) 등 1종의 금속 성분으로 이루어진 단일 자성 산화물 나노입자와  $MM'_2O_4$  ( $M$  및  $M'=Co, Ni, Mn, Zn, Gd, Cr$ ) 등 2종의 금속 성분으로 이루어진 복합 자성 산화물 나노입자가 합성될 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 본 발명에 따른 제조방법을 통하여  $M_xO_y$  ( $M=Ti, Zr, Ta, Nb, Mn, Sr, Ba, W, Mo, Sn, Pb, 0 < x \leq 3, 0 < y \leq 5$ ) 등 1종의 금속 성분으로 이루어진 단일 금속 산화물 나노입자와  $BaTiO_3, PbTiO_3, ZrTiO_3, BaSr_xTi_{1-x}, PbZr_xTi_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 등 2종의 금속 성분으로 이루어진 복합 금속 산화물 나노입자가 합성될 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다.

한편, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 자성 산화물 나노입자 또는

금속 산화물 나노입자는 그 종류에 따라 다양한 분야에 적용될 수 있다. 일례로 산화철 나노입자와 같은 자성 나노입자의 경우 자기공명영상 조영제, 데이터 저장 및 센서 페로플로이드와 같은 분야에 적용할 수 있다. 타이타늄 산화물 나노입자는 광촉매 및 센서 분야에, 텅스텐 산화물 나노입자는 광촉매 및  
5 탈황제로 이용될 수 있을 뿐만 아니라 층상 구조를 갖는 텅스텐 화합물은 전구체로 작용하여 에너지 저장 및 센서와 같은 분야에 이용될 수 있다. 망간 산화물 나노입자는 고용량 세라믹 콘덴서의 전극 재료, 화학 반응 촉매 및 연 자석 재료로 이용될 수 있다.

10           이하, 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

## 15    실시예

### 실시예 1. 다양한 크기를 갖는 산화철 나노입자의 제조

0.1M 라우르산(Aldrich) 및 0.1M 라우릴 아민(Aldrich)을 포함하는  
20 290℃의 20ml 옥틸에테르(Aldrich) 용매에서 철 니트레이트(Aldrich)를 1시간 동안 열분해 화학반응(thermal decomposition)하여 6nm 산화철 나노입자를 합성하였다. 또한, 전술한 합성 방법에서 용매의 양을 10ml로 하고 상기 6nm 산화철 나노입자의 합성과정과 동일한 절차를 수행하여 9nm 산화철 나노입자를 제조하였다. 아울러, 전술한 합성 방법에서 용매의 양을 5ml로 하고 상기 6nm,  
25 9nm 산화철 나노입자의 합성과정과 동일한 절차를 수행하여 12nm 산화철 나노

입자를 제조하였다.

이렇게 합성된 산화철 나노입자를 함유하는 용액  $20\mu\text{l}$ 를 탄소막이 코팅된 TEM grid (Ted pella Inc.)에 떨어뜨리고 약 30분 건조시킨 후 전자 현미경 (EF-TEM, Zeiss, acceleration voltage 100kV)에서 관찰하고 이의 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2a, 2b 및 2c는 각각 본 발명에 따라 제조된 6nm, 9nm, 12nm 산화철 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로 목적한 크기의 산화철 나노입자가 균일하게 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

## 실시예 2. 망간 페라이트( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) 나노입자의 제조

10

6nm 망간 페라이트 나노입자는 철 니트레이트(Aldrich)와 망간 클로라이드(Aldrich) 선구물질을 2:1의 당량비로 혼합하고 0.1M 라우르산 및 0.1M 라우릴 아민을 포함하는  $290^\circ\text{C}$ 의 20ml 옥틸에테르 용매에서 1시간 동안 반응시켜서 제조하였다. 9nm, 12nm 망간 페라이트 나노입자는 실시예 1과 동일하게 용매의 양을 조절하여 합성하였다.

15

이렇게 합성된 망간 페라이트 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3a, 3b 및 3c는 각각 본 발명에 따라 제조된 6nm, 9nm, 12nm 망간 페라이트 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로 목적한 크기의 망간 페라이트 나노입자가 균일하게 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

20

상온에서 상기 망간 페라이트 나노입자의 크기에 따른 포화 자기이력을 SQUID(Superconducting Quantum Interferencing Device, MPMS)를 이용하여 측정하였고, 도 4에 결과를 나타내었다. 이로부터 포화 자기장의 세기는 나노입자의 크기가 증가할수록 커지는 것을 알 수 있다.

25

또한, 상기 망간 페라이트 나노입자를 함유하는 용액  $20\mu\text{l}$ 를 탄소막이

코팅된 TEM grid (Ted pella Inc.)에 떨어뜨리고 약 30분 건조시킨 후 초고압  
고분해능 투과전자현미경(High Voltage High resolution TEM, Jeol,  
acceleration voltage 1250kV)에서 관찰하고, 도 5에 결과를 나타내었다. 망  
간 페라이트 나노입자의 결정성이 우수하며 역 스핀넬(inverse spinel) 구조를  
5 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

### 실시예 3. 코발트 페라이트 나노입자( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) 및 니켈 페라이트 나노입 자( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )의 제조

10 상기 실시예 2의 망간 클로라이드 선구물질 대신에 코발트 또는 니켈  
클로라이드(Aldrich) 선구물질을 사용하여 실시예 2와 동일한 방법에 따라 각  
각 코발트 페라이트 나노입자와 니켈 페라이트 나노입자를 제조하였다.

이렇게 합성된 코발트 페라이트 나노입자 및 니켈 페라이트 나노입자를  
투과전자현미경으로 관찰한 결과를 각각 도 6 및 도 7에 나타내었다. 이로부터  
15 터 입자 크기가  $9 \pm 1\text{nm}$ 로 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.

### 실시예 4. 산화철 나노입자의 대량 합성

실시예 1에서 금속 선구물질의 양을 10배 증가시켜 4g 철 니트레이트와  
20 1M 라우르산 및 1M 라우릴 아민을 포함하는  $290^\circ\text{C}$ 의 100ml 옥틸에테르 용매에  
서 대량의 산화철 나노입자를 합성하였다.

이렇게 대량으로 합성된 산화철 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한  
결과를 도 8에 나타내었다. 이로부터 분산성이 뛰어나고 크기와 모양도 균일  
한 산화철 나노입자를 대량으로 제조할 수 있음을 확인하였다.

#### 실시예 5. 타이타늄 산화물 나노입자의 합성

0.5mmole 타이타늄 테트라클로라이드(Aldrich)를 0.28g 올레산 (Aldrich), 1.7g 올레일 아민(Aldrich)과 혼합한 후 290℃에서 2분 동안 열분  
5 해 반응시켜 타이타늄 산화물 나노입자를 제조하였다.

이렇게 합성된 타이타늄 산화물 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 도 9에 나타내었다. 5nm의 직경과 25~30nm의 길이를 갖는 일정한 타이타늄 산화물 나노입자가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

또한, 유기 용매에 분산된 타이타늄 산화물 나노입자를 농축시켜 실리  
10 콘 기판(1cm× 1cm) 위에 점적하여 용매를 증발시킨다. 이러한 과정을 반복한 후 X선 회절 분석기(XRD, Rikagu)를 이용하여 타이타늄 산화물 나노입자의 결정 구조를 분석하고 이의 결과를 도 10에 나타내었다. 이로부터 타이타늄 산화물 나노입자는 결정성이 우수하고 아나타제(anatase) 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

15

#### 실시예 6. 텅스텐 산화물 나노입자의 합성

0.1mmole 텅스텐 테트라클로라이드(Aldrich)를 1.63g 올레산, 0.54g 올레일 아민과 혼합한 후 350℃에서 1시간 동안 열분해 반응시켜 텅스텐 산화물  
20 나노입자를 제조하였다.

이렇게 합성된 텅스텐 산화물 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 도 11에 나타내었다. 이로부터 나노입자의 결정이 한 쪽 방향으로 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 상기 텅스텐 산화물 나노입자를 초고압 고분해능 투과전자현미경  
25 으로 관찰한 결과를 도 12에 나타내었다. 텅스텐 산화물 나노입자의 결정성이

우수하며 <010> 방향으로 우선 결정 성장이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

#### 실시예 7. 망간 산화물 나노입자의 합성

- 5            0.5 mmole 망간 클로라이드(Aldrich)를 0.28g 올레산, 1.64g 올레일 아민과 혼합한 후 270℃에서 20분 동안 열분해 반응시켜 망간 산화물 나노입자를 제조하였다.

          이렇게 합성된 망간 산화물 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 도 13에 나타내었다. 망간 산화물 나노입자가 좁쌀 형태로 형성되었고  
10 입자의 직경과 길이가 일정함을 전자현미경 분석결과 확인할 수 있었다.

          또한, 상기 망간 산화물 나노입자를 초고압 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 도 14에 나타내었다. 망간 산화물 나노입자의 결정성이 우수하며 <001> 방향으로 우선 배향되었지만 <211> 방향으로도 결정의 성장이 일어났음을 확인할 수 있었다.

- 15            아울러, 상기 망간 산화물 나노입자에 대하여 X-선 회절 패턴 분석을 실시하고 이의 결과를 도 15에 나타내었다. 망간 산화물 나노입자의 구조는 정방정이며 결정성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 산업상 이용 가능성

20

          본 발명에 따른 제조방법을 이용하여 산화제 또는 환원제 없이 자성 또는 금속 산화물 나노입자를 대량으로 제조할 수 있으며 선구물질의 농도 또는 계면활성제를 조절하여 원하는 크기의 자성 또는 금속 산화물 나노입자를 균일하게 제조할 수 있다.



## 특허청구범위

1. (1) 자성 또는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 혼합 용액을  
5 50~600℃로 가열하여 상기 선구물질을 열분해시켜 자성 또는 금속 산화물 나노입자가 형성되도록 하는 단계 및 (3) 상기 나노입자를 분리하는 단계를 포함한 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

2. 제 1항에 있어서, 상기 자성 선구물질은 금속 니트레이트 계열의 화  
10 합물, 금속 설페이트 계열의 화합물, 금속 플루오르아세토아세테이트 계열의 화합물, 금속 할라이드( $MX_a$ ,  $M=Ti, Zr, Ta, Nb, Mn, Sr, Ba, W, Mo, Sn, Pb$ ,  $X=F, Cl, Br, I$ ,  $0 < a \leq 5$ ) 계열의 화합물, 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물, 금속 셀파메이트 계열의 화합물, 금속 스티어레이트 계열의 화합물 및 유기 금속 계열의 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성  
15 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

3. 제 2항에 있어서, 상기 금속 니트레이트 계열의 화합물은 철(II) 니트레이트, 철(III) 니트레이트, 망간 니트레이트, 코발트 니트레이트, 아연 니트레이트, 니켈 니트레이트 및 구리 니트레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택  
20 되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

4. 제 2항에 있어서, 상기 금속 설페이트 계열의 화합물은 철 설페이트(II), 철 설페이트(III), 망간 설페이트, 코발트 설페이트, 니켈 설페이트, 구리 설페이트 및 아연 설페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로  
25 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

5. 제 2항에 있어서, 상기 금속 플루오르아세트아세테이트 계열의 화합물은 철 트리플루오르아세트아세테이트, 코발트 헥사플루오르아세트아세테이트, 망간 헥사플루오르아세트아세테이트, 니켈 헥사플루오르아세트아세테이트, 구리 헥사플루오르아세트아세테이트 및 아연 헥사플루오르아세트아세테이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

6. 제 2항에 있어서, 상기 금속 할라이드 계열의 화합물은 철(II) 클로라이드, 철(III) 클로라이드, 코발트 클로라이드, 니켈 클로라이드, 구리 클로라이드, 아연 클로라이드, 게돌리늄 클로라이드, 철(II) 브로마이드, 철(III) 브로마이드, 코발트 브로마이드, 니켈 브로마이드, 구리 브로마이드, 아연 브로마이드, 철(II) 아이오다이드, 철(III) 아이오다이드, 망간 아이오다이드, 니켈 아이오다이드, 구리 아이오다이드, 아연 아이오다이드 및 코발트 아이오다이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

7. 제 2항에 있어서, 상기 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물은 철(III) 퍼클로로레이트, 코발트 퍼클로로레이트, 망간 퍼클로로레이트, 니켈 퍼클로로레이트, 구리 퍼클로로레이트 및 아연 퍼클로로레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

8. 제 2항에 있어서, 상기 금속 셀파메이트 계열의 화합물은 철 셀파메이트, 망간 셀파메이트, 니켈 셀파메이트, 코발트 셀파메이트, 구리 셀파메이트 및 아연 셀파메이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는

자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

9. 제 2항에 있어서, 상기 금속 스티어레이트 계열의 화합물은 철 스티어레이트, 망간 스티어레이트, 니켈 스티어레이트, 구리 스티어레이트, 코발트 스티어레이트 및 아연 스티어레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

10. 제 2항에 있어서, 상기 유기 금속 계열의 화합물은 철(III) 메조테트라페닐포르핀 옥소 다이머, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)철(III), 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)니켈, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)코발트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)구리, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)아연 및 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄다이오네이트)망간으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

11. 제 1항에 있어서, 상기 금속 선구물질은 금속 할라이드( $MX_a$ ,  $M=Ti, Zr, Ta, Nb, Mn, Sr, Ba, W, Mo, Sn, Pb, X=F, Cl, Br, I, 0 < a \leq 5$ ) 계열의 화합물인 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

20

12. 제 11항에 있어서, 상기 금속 할라이드 계열의 화합물은 타이타늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라클로라이드, 탄탈륨 펜타클로라이드, 주석 테트라클로라이드, 텅스텐 클로라이드, 몰리브덴 테트라클로라이드, 망간 클로라이드, 타이타늄 테트라브로마이드, 지르코늄 테트라브로마이드, 탄탈륨 펜타브로마이드, 주석 테트라브로마이드 및 망간 브로마이드로 이루어진 그룹으로

25

로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조 방법.

13. 제 1항에 있어서, 상기 계면활성제는 유기산( $C_nCOOH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ )과 유기 아민( $C_nNH_2$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 알칸 티올( $C_nSH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 포스포닉산( $C_nPO(OH)_2$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 알킬 포스페이트, 트리옥틸 포스핀 옥사이드, 트리부틸 포스핀, 알킬 설페이트 및 테트라알킬 암모늄 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

10

14. 제 13항에 있어서, 상기 유기산은 올레산, 라우르산, 스테아르산, 미스테르산 및 헥사데카노익산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

15. 제 13항에 있어서, 상기 유기 아민은 올레일 아민, 라우릴 아민, 트리옥틸 아민, 다이옥틸 아민 및 헥사데실 아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

16. 제 13항에 있어서, 상기 알칸 티올은 도데칸 티올, 헥사데칸 티올 및 헵타데칸 티올로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

17. 제 13항에 있어서, 상기 포스포닉산은 테트라데실 포스포닉산 또는 옥타세실 포스포닉산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

18. 제 1항에 있어서, 상기 용매는 에테르계 화합물( $C_nO$ ,  $C_n$ :탄화수소,  $5 \leq n \leq 30$ ), 탄화수소류( $C_nH_m$ ,  $7 \leq n \leq 30$ ), 유기산( $C_nCOOH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ), 유기 아민( $C_nNH_2$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ ) 및 알칸 티올( $C_nSH$ ,  $C_n$ : 탄화수소,  $7 \leq n \leq 30$ )로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는  
5 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

19. 제 18항에 있어서, 상기 에테르계 화합물은 옥틸 에테르, 벤질 에테르 및 페닐 에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

10

20. 제 18항에 있어서, 상기 탄화수소류는 헥사 데칸, 헵타 데칸 및 옥타 데칸으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

15 21. 제 18항에 있어서, 상기 유기산은 올레산, 라우르산, 스테아르산, 미스테르산 및 헥사테카노익산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

22. 제 18항에 있어서, 상기 유기 아민은 올레일 아민, 트리옥틸 아민,  
20 다이옥틸 아민 및 헥사데실 아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

23. 제 18항에 있어서, 상기 알칸 티올은 도데칸 티올, 헥사데칸 티올 및 헵타데칸 티올로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자성  
25 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

24. 제 1항에 있어서, 상기 계면활성제는 선구물질의 1 내지 100배의 양으로 혼합 용액에 포함되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

5            25. 제 1항에 있어서, 상기 용매는 선구물질의 1 내지 100배의 양으로 혼합 용액에 포함되는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

10           26. 제 1항에 있어서, 자성 선구물질을 포함하는 혼합 용액은 50 내지 600℃에서 30분 내지 3시간동안 가열하는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

15           27. 제 1항에 있어서, 금속 선구물질을 포함하는 혼합 용액은 50 내지 600℃에서 1분 내지 2시간동안 가열하는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

28. 제 1항에 있어서, 자성 선구물질의 농도를 조절하여 자성 산화물 나노입자의 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

20           29. 제 1항에 있어서, 1종의 계면활성제가 이용된 경우에는 이의 농도를 조절하며, 2종의 계면활성제가 이용된 경우에는 이들의 성분비를 조절하여 금속 산화물 나노입자의 직경을 조절하는 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

30. 제 1항에 있어서, 자성 산화물 나노입자는 단일 자성 산화물 나노입자 또는 복합 자성 산화물 나노입자인 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

5            31. 제 30항에 있어서, 상기 단일 자성 산화물 나노입자는  $M_xO_y$  ( $M=Fe, Ni, Co, Gd, Mn, Zn, Cr, Cu, 0<x\leq 3, 0<y\leq 4$ )인 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

10           32. 제 30항에 있어서, 상기 복합 자성 산화물 나노입자는  $MM'_2O_4$  ( $M$  및  $M'=Co, Ni, Mn, Zn, Gd, Cr$ )인 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

15           33. 제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 단일 금속 산화물 나노입자 또는 복합 금속 산화물 나노입자인 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

20           34. 제 33항에 있어서, 상기 단일 금속 산화물 나노입자는  $M_xO_y$  ( $M=Ti, Zr, Ta, Nb, Mn, Sr, Ba, W, Mo, Sn, Pb, 0<x\leq 3, 0<y\leq 5$ )인 것을 특징으로 하는 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

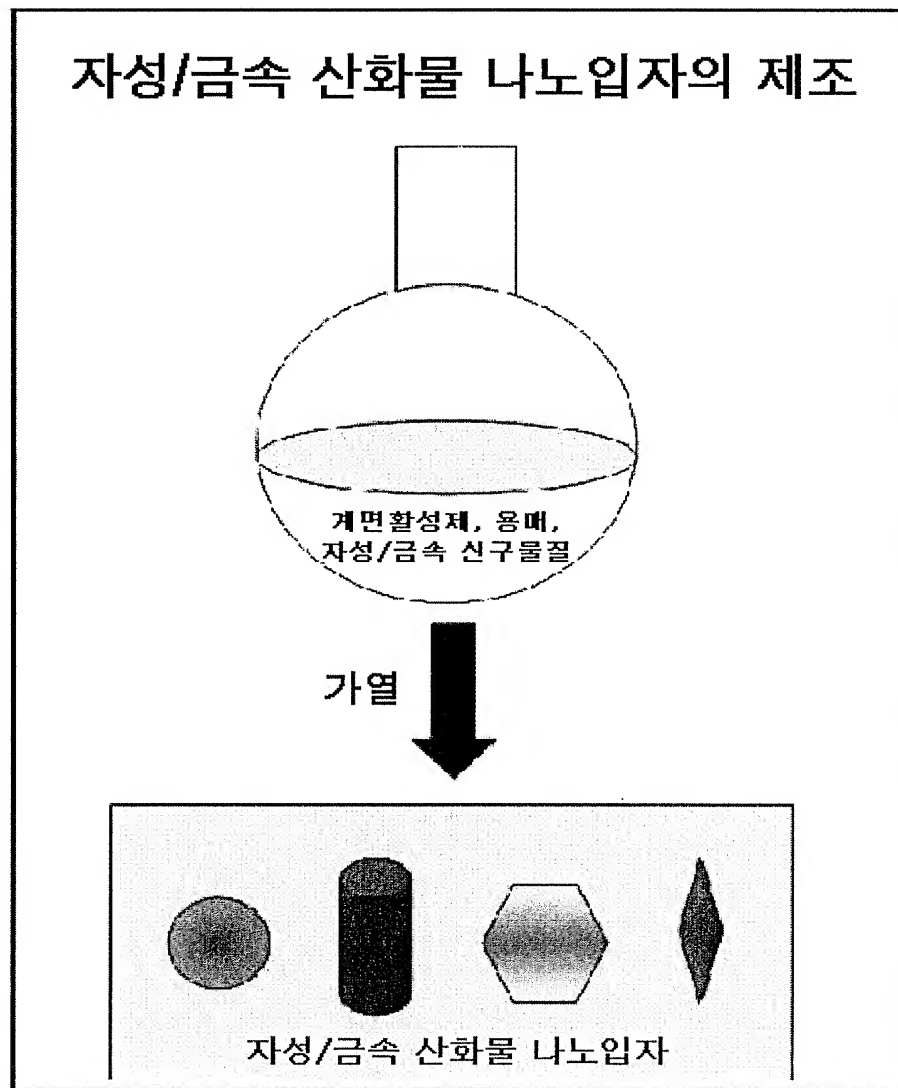
            35. 제 33항에 있어서, 상기 복합 금속 산화물 나노입자는  $BaTiO_3, PbTiO_3, ZrTiO_3, BaSr_xTi_{1-x}$  또는  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  ( $0\leq x\leq 1$ )인 것을 특징으로 하는 복합 금속 산화물 나노입자의 제조방법.

## 요약서

본 발명은 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것으로 보다 자세하게는 (1) 자성 또는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제를 포함하는 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 혼합 용액을 50~600℃로 가열하여 상기 선구물질을 열분해시켜 자성 또는 금속 산화물 나노입자가 형성되도록 하는 단계 및 (3) 상기 나노입자를 분리하는 단계를 포함한 자성 또는 금속 산화물 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 산화제 또는 환원제를 사용하지 않고 간단한 공정으로 이루어지므로 종래의 제조방법에 비해 간단하면서도 목적인 크기의 균일한 자성 산화물 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자를 대량으로 제조할 수 있다.

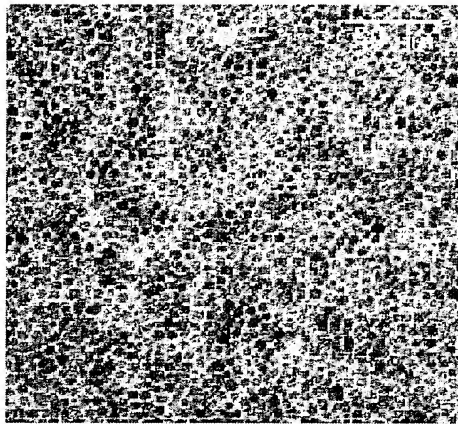


FIG.1



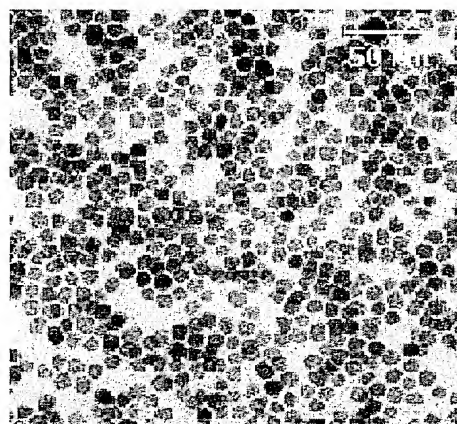
2/19

FIG.2A



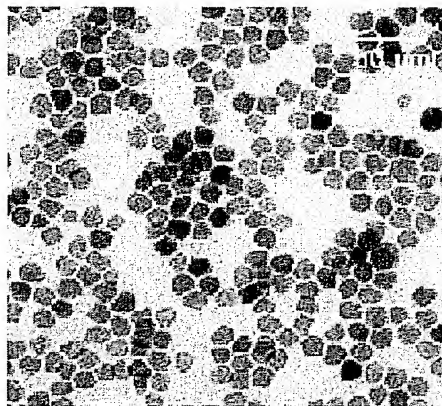
3/19

FIG.2B



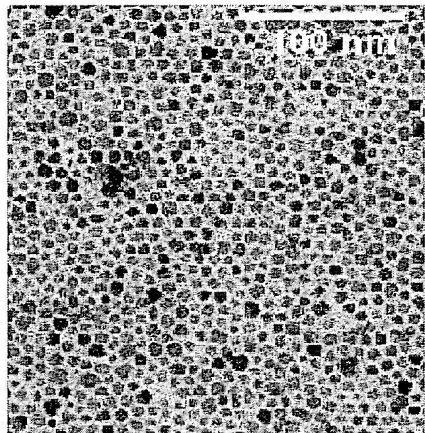
4/19

FIG.2C



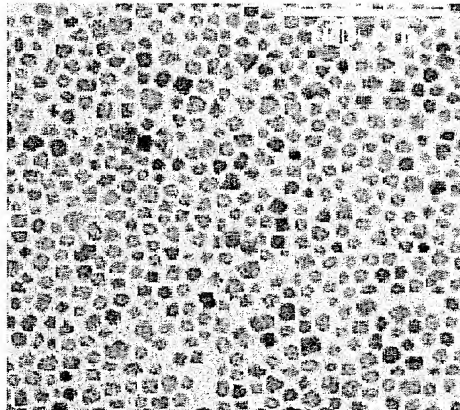
5/19

FIG.3A



6/19

FIG.3B



7/19

FIG.3C

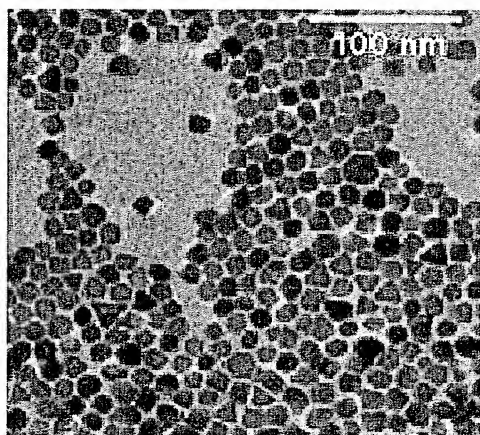
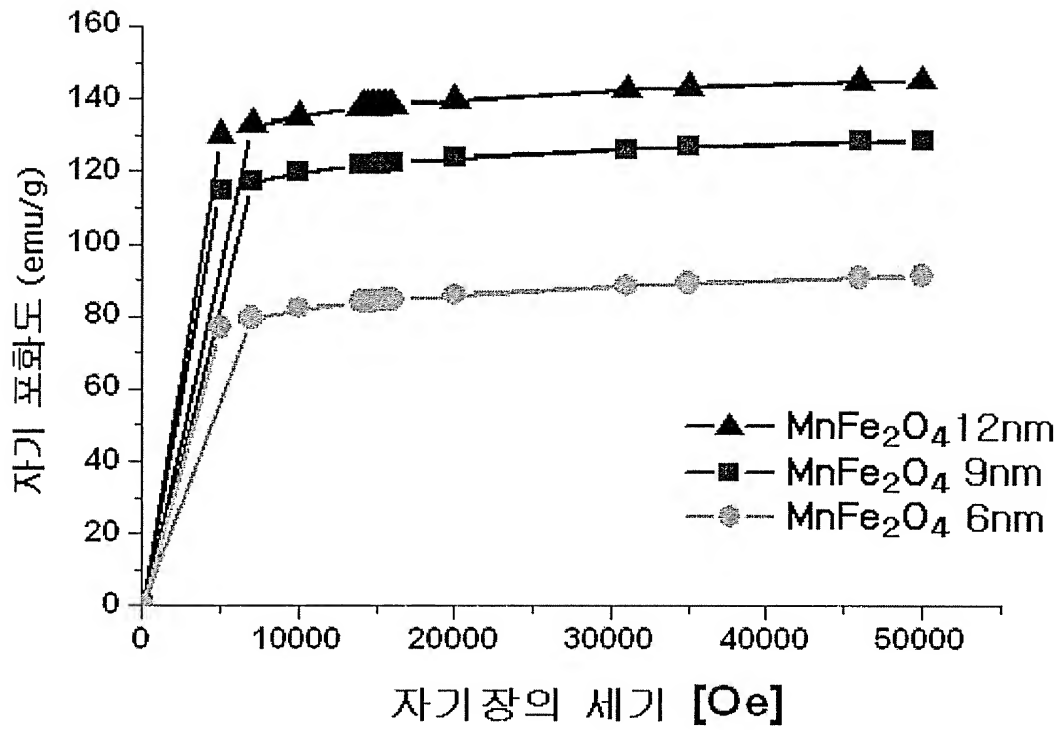


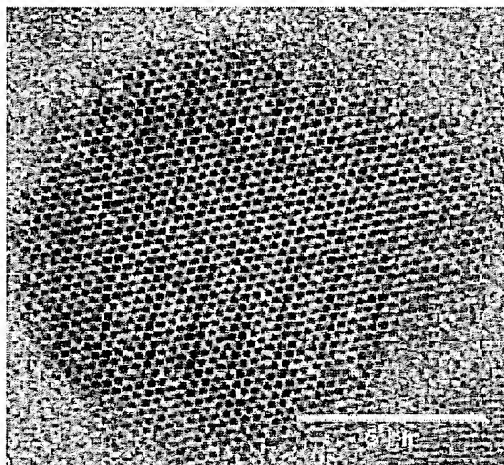
FIG.4





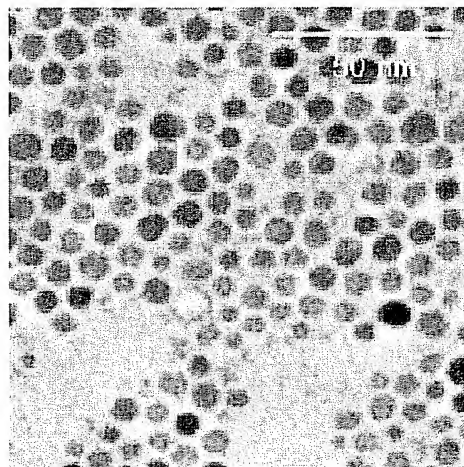
9/19

FIG.5



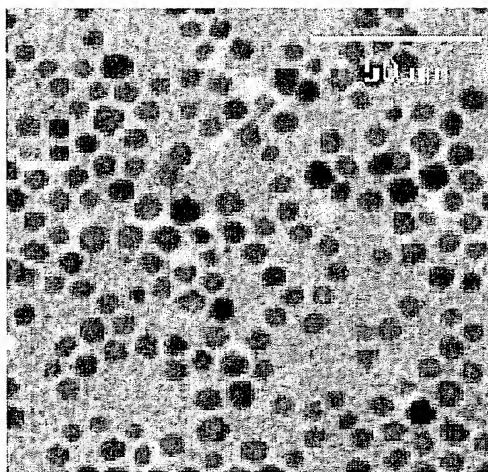
10/19

FIG.6



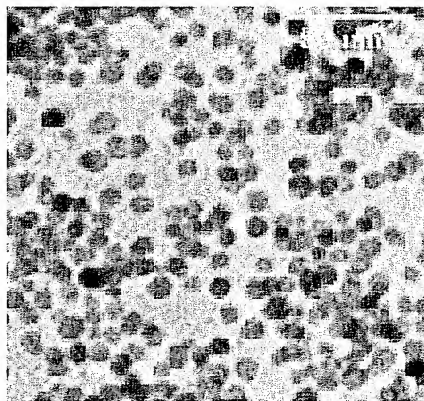
11/19

FIG.7



12/19

FIG.8



13/19

FIG.9

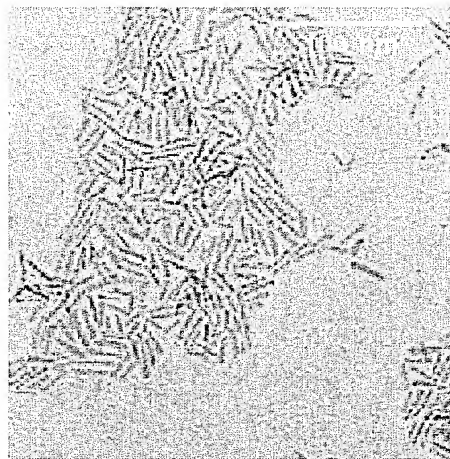
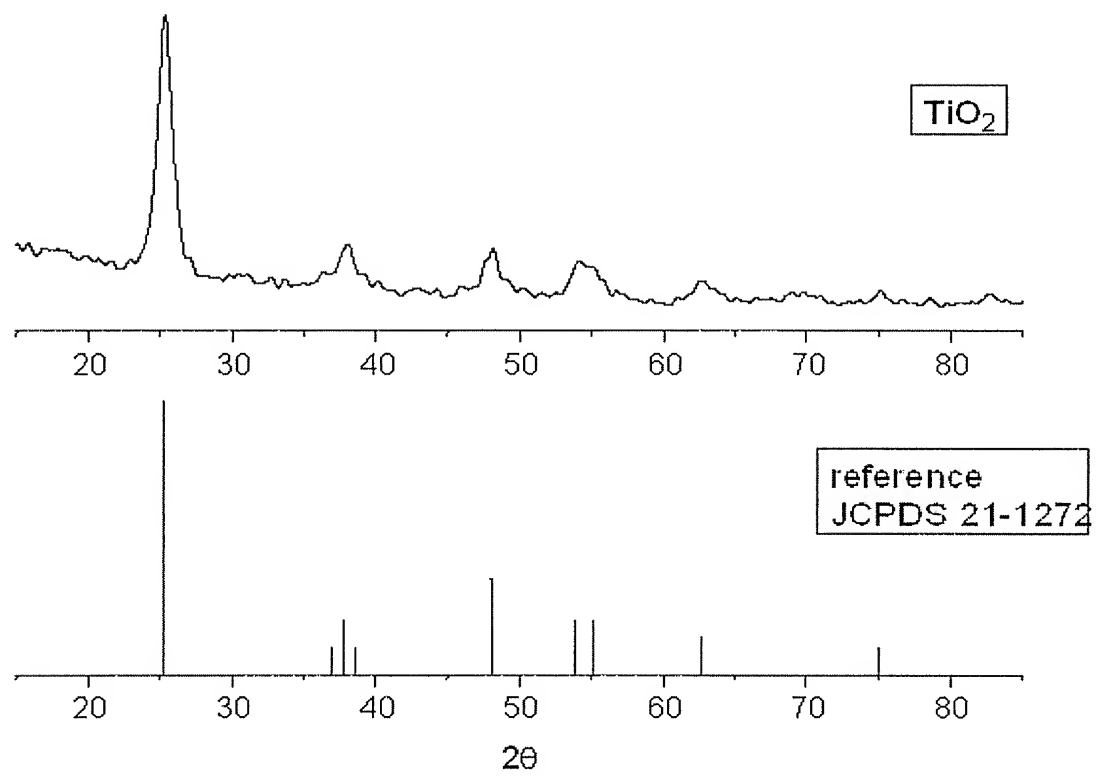


FIG.10

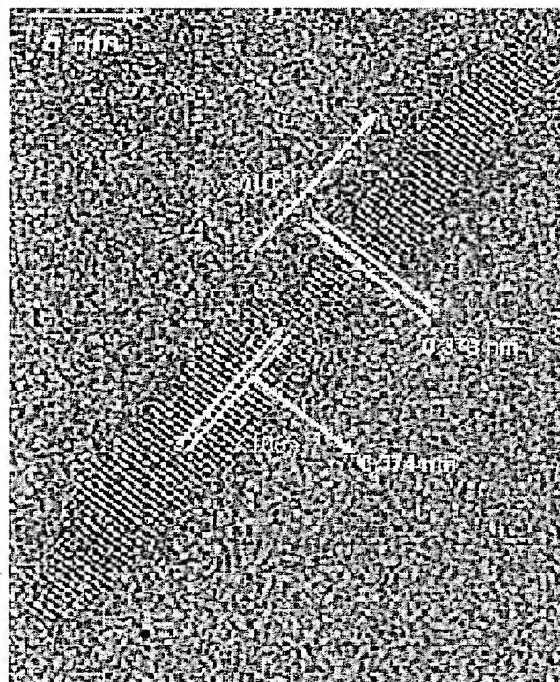


15/19

FIG.11



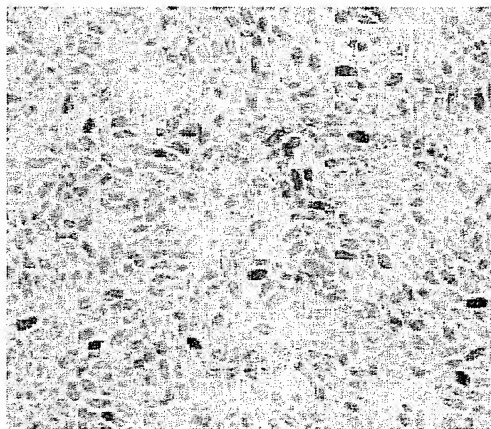
FIG.12





17/19

FIG.13



18/19

FIG.14

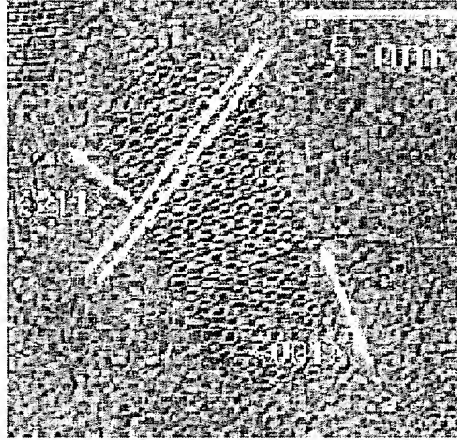


FIG.15

